

**Ordered mesoporous or mesostructure compounds based on an aluminium phase with cerium, titanium or zirconium oxide particles and an element in solid solution, useful as catalysts**

**Publication number:** FR2836067

**Publication date:** 2003-08-22

**Inventor:** CHANE CHING JEAN YVES

**Applicant:** RHONE POULENC CHIMIE (FR)

**Classification:**

- international: *B01J20/28; B01J23/10; B01J29/03; B01J29/04; B01J35/10; C01B37/00; C01F7/02; C01F17/00; C01G25/00; B01J35/00; B01J37/00; B01J20/28; B01J23/10; B01J29/00; B01J35/00; C01B37/00; C01F7/00; C01F17/00; C01G25/00; B01J37/00; (IPC1-7): B01J20/08; B01J20/28; B01J20/30; B01J21/04; B01J35/10; C01F7/02; B01J21/04; B01J103/26; B01J103/32; B01J103/34*

- european: *B01J23/10; B01J29/03A; B01J29/04A; B01J35/10; C01B37/00; C01F7/02; C01F7/02B; C01F17/00F; C01G25/00D*

**Application number:** FR20020001924 20020215

**Priority number(s):** FR20020001924 20020215

[Report a data error here](#)

**Abstract of FR2836067**

Mesostructured or ordered mesoporous compounds comprise a mineral phase of alumina in which crystalline particles of a compound of cerium, titanium or zirconium are dispersed, and presenting a chemical homogeneity such that the domains of heterogeneity are no more than 100 nm<sup>2</sup>. Independent claims are also included for the preparation of the material and its use.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

**DELPHION**

No active trail

**Select CR****Stop****RESEARCH****PRODUCTS****INSIDE DELPHION****Log Out** **Work Files** **Saved Searches**

My Account

Search: Quick/Number Boolean Advanced Derwent

**The Delphion Integrated View: INPADOC Record**Get Now: ☒ PDF | [File History](#) | [Other choices](#)Tools: Add to Work File: [Create new Work File](#)View: Jump to: [Top](#)  Go to: [Derwent](#) [Email this](#)

**Title:** **FR2836067A1: Ordered mesoporous or mesostructure compounds bas an aluminium phase with cerium, titanium or zirconium oxide particles element in solid solution, useful as catalysts**[\[French\]](#)

**Derwent Title:** Ordered mesoporous or mesostructure compounds based on an aluminium phase with cerium, titanium or zirconium oxide particles and an element in solid solution, useful as catalysts [\[Derwent Record\]](#)

**Country:** **FR France**

**Kind:** **A1 Application, First Publication** <sup>i</sup> (See also: [FR2836067B1](#) )

**Inventor:** **CHANE CHING JEAN YVES;**

**Assignee:** **RHODIA CHIMIE France**  
[News, Profiles, Stocks and More about this company](#)

H  
R

**Published / Filed:** **2003-08-22 / 2002-02-15**

**Application Number:** **FR2002000001924**




**IPC Code:** Advanced: [B01J 23/10](#); [B01J 29/03](#); [B01J 29/04](#); [B01J 35/10](#); [C01B 37/00](#); [C01F 7/02](#); [C01F 17/00](#); [C01G 25/00](#); [B01J 35/00](#); [B01J 37/00](#);  
Core: [B01J 29/00](#); [C01F 7/00](#); more...  
IPC-7: [B01J 20/08](#); [B01J 20/28](#); [B01J 20/30](#); [B01J 21/04](#); [B01J 35/10](#); [B01J 103/26](#); [B01J 103/32](#); [B01J 103/34](#); [C01F 7/02](#);

**ECLA Code:** [B01J23/10](#); [B01J29/03A](#); [B01J29/04A](#); [B01J35/10](#); [C01B37/00](#); [C01F7/02](#); [C01F7/02B](#); [C01F17/00F](#); [C01G25/00D](#);

**Priority Number:** **2002-02-15 FR2002000001924**

**INPADOC Legal Status:** **None** **Get Now:** [Family Legal Status Report](#)

**Family:**

PDF	Publication	Pub. Date	Filed	Title
	<a href="#">WO03068678A3</a>	2004-03-25	2003-02-11	MESOPOROUS COMPOUND COMPRIS MINERAL PHASE OF ALUMINIUM AND CERIUM, TITANIUM OR ZIRCONIUM O; PARTICLES AND, OPTIONALLY, AN ELEMENT IN SOLID SOLUTION IN SAID PARTICLES, THE PREPARATION METI THEREOF AND USES OF SAME
	<a href="#">WO03068678A2</a>	2003-08-21	2003-02-11	MESOPOROUS COMPOUND COMPRIS MINERAL PHASE OF ALUMINIUM AND CERIUM, TITANIUM OR ZIRCONIUM O; PARTICLES AND, OPTIONALLY, AN ELEMENT IN SOLID SOLUTION IN SAID PARTICLES, THE PREPARATION METI THEREOF AND USES OF SAME
	<a href="#">US20050123465A1</a>	2005-06-09	2005-01-31	Mesoporous compound comprising a min phase of aluminum and cerium, titanium or zirconium oxide particles and, optionally, element in solid solution in said particles, preparation method thereof and uses of s

<input checked="" type="checkbox"/>	<a href="#">JP2005518326T2</a>	2005-06-23	2003-02-11	
<input checked="" type="checkbox"/>	<a href="#">FR2836067B1</a>	2004-05-21	2002-02-15	COMPOSE MESOSTRUCTURE HOMOGENE COMPRENANT UNE PHASE MINERALE D'ALUMINE ET DES PARTICULES AU MOINS PARTIELLEMENT CRISTALLINES D'UN COMPOSE DE CERIUM, DE TITANE OU DE ZIRCONIUM, SON PROCEDE DE PREPARATION ET SES UTILISATIONS
<input checked="" type="checkbox"/>	<a href="#">FR2836067A1</a>	2003-08-22	2002-02-15	COMPOSE MESOSTRUCTURE HOMOGENE COMPRENANT UNE PHASE MINERALE D'ALUMINE ET DES PARTICULES AU MOINS PARTIELLEMENT CRISTALLINES D'UN COMPOSE DE CERIUM, DE TITANE OU DE ZIRCONIUM, SON PROCEDE DE PREPARATION ET SES UTILISATIONS
<input type="checkbox"/>	<a href="#">EP1480910A2</a>	2004-12-01	2003-02-11	MESOPOROUS COMPOUND COMPRISING MINERAL PHASE OF ALUMINIUM AND CERIUM, TITANIUM OR ZIRCONIUM OR ZIRCONIUM OXIDE PARTICLES AND, OPTIONALLY, AN ELEMENT IN SOLID SOLUTION IN SAID PARTICLES, THE PREPARATION METHOD THEREOF AND USES OF SAME
<input checked="" type="checkbox"/>	<a href="#">AU3222373AA</a>	2003-09-04	2003-02-11	MESOPOROUS COMPOUND COMPRISING MINERAL PHASE OF ALUMINIUM AND CERIUM, TITANIUM OR ZIRCONIUM OXIDE PARTICLES AND, OPTIONALLY, AN ELEMENT IN SOLID SOLUTION IN SAID PARTICLES, THE PREPARATION METHOD THEREOF AND USES OF SAME
8 family members shown above				

Other Abstract  
Info:



[DERABS C2003-767317](#)



[Nominate this for the Gallery...](#)

Copyright © 1997-2006 The Thomson

[Subscriptions](#) | [Web Seminars](#) | [Privacy](#) | [Terms & Conditions](#) | [Site Map](#) | [Contact Us](#) |

**DELPHION**

No active trail

**SEARCH****STOP****RESEARCH****PRODUCTS****INSIDE DELPHION****Log Out** **Work Files** **Saved Searches**

My Account


Search: Quick/Number Boolean Advanced Derwent

**Derwent Record**

✉ Email to

View: [Expand Details](#) Go to: [Delphion Integrated View](#)Tools: Add to Work File: [Create new Work File](#)

Derwent Title: **Ordered mesoporous or mesostructure compounds based on an aluminium phase with cerium, titanium or zirconium oxide particles and an element in solid solution, useful as catalysts**

Original Title:  **WO03068678A2: MESOPOROUS COMPOUND COMPRISING A MINERAL PHASE OF ALUMINIUM AND CERIUM, TITANIUM OR ZIRCONIUM OXIDE PARTICLES AND, OPTIONALLY, AN ELEMENT IN SOLID SOLUTION IN SAID PARTICLES, THE PREPARATION METHOD THEREOF AND USES OF SAME**

Assignee: **RHODIA CHIM** Standard company  
Other publications from [RHODIA CHIM \(RHOD\)...](#)  
**RHODIA CHIM SAS** Standard company  
Other publications from [RHODIA CHIM SAS \(RHOD\)...](#)  
**RHODIA INC** Standard company  
Other publications from [RHODIA INC \(RHOD\)...](#)

Inventor: **CHANE C J Y; CHANE-CHING J;**

Accession/Update: **2003-767317 / 200542**

IPC Code: **B01J 20/08 ; B01J 23/00 ; C01B 37/00 ; C01F 17/00 ; B01D 53/86 ; B01D 53/94 ; B01J 20/28 ; B01J 20/30 ; B01J 21/04 ; B01J 21/044 ; B01J 21/06 ; B01J 23/10 ; B01J 23/100 ; B01J 29/03 ; B01J 29/033 ; B01J 35/00 ; B01J 35/000 ; B01J 35/10 ; B01J 37/00 ; B01J 37/000 ; C01B 33/02 ; C01F 7/02 ; C01F 7/022 ; C01G 23/02 ; C01G 25/00 ; C01G 25/02 ; F01N 3/10 ; F01N 3/28 ; B01J 21/04 ; B01J 103/26 ; B01J 103/32 ; B01J 103/34 ;**

Derwent Classes: **A97; E37; H06; J04; Q51;**

Manual Codes: **A12-W11K**(Catalysts and supports (polymer use)) , **E10-J02C** (Aliphatic olefinic hydrocarbons [general]) , **E11-Q02**(Removal, effluent treatment - processes, apparatus) , **E31-F01**(Removal of S compound(s) from wastes etc., optionally with recovery of S values [general]) , **E31-H01**(Removal of nitrogen oxides from waste gases etc. catalytically) , **E31-N05B**((Thio) CO, carbonyl compound) , **H06-C03**(Gaseous and liquid fuels - catalytic I.C. engine, pollution control) , **J04-E03**(Catalyst supports) , **J04-E04** (Catalysts) , **N03-A**(Sc, Y, lanthanoid, Fr, Ra, actinoid - element, (hydr)oxide, inorganic salt, carboxylate catalyst) , **N03-B**(Ti, Zr, Hf - element, (hydr)oxide, inorganic salt, carboxylate catalyst [general]) , **N03-E**(Mn, Tc, Re - element, (hydr)oxide, inorganic salt, carboxylate catalyst)

Derwent Abstract: ( [WO03068678A](#)) **Novelty** - Mesostructured or ordered mesoporous compounds comprise a mineral phase of alumina in which crystalline particles of a compound of cerium, titanium or zirconium are dispersed, and presenting a chemical homogeneity such that the domains of heterogeneity are no more than 100 nm<sup>2</sup>.  
**Detailed Description** - INDEPENDENT CLAIMS are also included for the preparation of the material and its use.  
**Use** - The product is used as a catalyst or catalyst support for treatment of exhaust gases from automobile engines.  
**Advantage** - The main advantage of the compounds is their high homogeneity and thermal stability at temperatures up to 600 deg. C, even up to 700 deg. C.

[Dwg.0/0](#)

Family:

PDF Patent	Pub. Date	Derwent Update	Pages	Language	IPC Code
<a href="#">WO03068678A2</a> *	2003-08-21	200372	32	French	C01B 37/00
(N) AE AG AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BY BZ CA CH CN CO CR CU CZ DE DK DM DZ EC EE ES FI GB GD GE GH GM HR HU ID IL IN IS JP KE KG KP KR KZ LC LK LR LS LT LU LV MA MD MG MK MN MW MX MZ NO NZ OM PH PL PT RO RU SC SD SE SG SK SL TJ TM TN TR TT TZ UA UG US UZ VC VN YU ZA ZM ZW Des. States: (R) AT BE BG CH CY CZ DE DK EA EE ES FI FR GB GH GM GR HU IE IT KE LS LU MC MW MZ NL OA PT SD SE SI SK SL SZ TR TZ UG ZM ZW					
Local appls.: <a href="#">WO2003FR0000435</a> Filed:2003-02-11 (2003WO-FR00435)					
JP2005518326T2 =	2005-06-23	200542	33	English	C01F 17/00
Local appls.: Based on <a href="#">WO03068678</a> (WO2003068678) <a href="#">WO2003FR0000435</a> Filed:2003-02-11 (2003WO-FR00435) <a href="#">JP2003000567822</a> Filed:2003-02-11 (2003JP-0567822)					
<a href="#">US20050123465A1</a> =	2005-06-09	200539	14	English	B01J 23/00
Local appls.: <a href="#">US2005000504628</a> Filed:2005-01-31 (2005US-0504628) <a href="#">WO2003FR0000435</a> Filed:2003-02-11 (2003WO-FR00435)					
<a href="#">EP1480910A2</a> =	2004-12-01	200478		French	C01B 37/00
Des. States: (R) AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IT LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI SK TR					
Local appls.: Based on <a href="#">WO03068678</a> (WO2003068678) <a href="#">EP2003000717395</a> Filed:2003-02-11 (2003EP-0717395) <a href="#">WO2003FR0000435</a> Filed:2003-02-11 (2003WO-FR00435)					
<a href="#">FR2838427A1</a> =	2003-10-17	200375		French	C01B 37/00
Local appls.: <a href="#">FR2002000004599</a> Filed:2002-04-12 (2002FR-0004599)					
<a href="#">AU3222373A1</a> =	2003-09-04	200428		English	C01B 37/00
Local appls.: Based on <a href="#">WO03068678</a> (WO2003068678) <a href="#">AU2003000222373</a> Filed:2003-02-11 (2003AU-0222373)					
<a href="#">FR2836067A1</a> =	2003-08-22	200372		French	B01J 20/08
Local appls.: <a href="#">FR2002000001924</a> Filed:2002-02-15 (2002FR-0001924)					

INPADOC  
Legal Status:

First Claim:  
[Show all claims](#)

Priority Number:

[Show legal status actions](#)

#### REVENDECATIONS

Application Number	Filed	Original Title
<a href="#">FR2002000004599</a>	2002-04-12	COMPOSE MESOPOREUX COMPRENANT UNE PHASE ALUMINE, DES PARTICULES D'OXYDE DE CERIU, DE TITANE OU DE ZIRCONIUM, ET UN ELEMENT EN SOLUTION SOLIDE DANS CES PARTICULES, PROCEDE DE PREPARATION ET UTILISATIONS
<a href="#">FR2002000001924</a>	2002-02-15	COMPOSE MESOSTRUCTURE HOMOGENE COMPRENANT UNE PHASE MINERALE D'ALUMINE ET DES PARTICULES AU MOINS PARTIELLEMENT CRISTALLINES D'UN COMPOSE DE CERIU, DE TITANE OU DE ZIRCONIUM, SON PROCEDE DE PREPARATION ET SES UTILISATIONS

Chemical  
Indexing Codes:

Markush

[Show chemical indexing codes](#)

[Show Markush numbers](#)

Compound  
Numbers:  
Extended Polymer Index: [Show extended polymer index](#)

Specific Compound Numbers: [Show specific compounds](#)

Registry Numbers:

Registry Numbers:  
01[M3]:1881U  
02[M3]:1902U  
03[M3]:1901U  
04[M3]:1675U  
05[M3]:1674U  
06[M3]:1423U

Unlinked Registry Numbers: 1423U 1674U 1675U 1881U 1901U 1902U

Related Accessions:

Accession Number	Type	Derwent Update	Derwent Title
C2003-210807	C		
1 item found			

Title Terms: ORDER COMPOUND BASED ALUMINIUM PHASE CERIUM TITANIUM ZIRCONIUM  
OXIDE PARTICLE ELEMENT SOLID SOLUTION USEFUL CATALYST

[Pricing](#) [Current charges](#)

**Derwent Searches:** [Boolean](#) | [Accession/Number](#) | [Advanced](#)

Data copyright Thomson Derwent 2003

**THOMSON**  
★

Copyright © 1997-2006 The Thomson

[Subscriptions](#) | [Web Seminars](#) | [Privacy](#) | [Terms & Conditions](#) | [Site Map](#) | [Contact Us](#) |

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①⑪ N° de publication :

2 836 067

(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national :

02 01924

⑤① Int Cl<sup>7</sup> : B 01 J 20/08, C 01 F 7/02, B 01 J 20/30, 20/28, 21/04,  
35/10 // (B 01 J 21/04, 103:34, 103:26, 103:32)

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 15.02.02.

③③ Priorité :

⑦① Demandeur(s) : RHODIA CHIMIE Société par actions  
simplifiée — FR.

④③ Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 22.08.03 Bulletin 03/34.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule*

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦② Inventeur(s) : CHANE CHING JEAN YVES.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : RHODIA SERVICES.

⑤④ COMPOSE MESOSTRUCTURE HOMOGENE COMPRENANT UNE PHASE MINERALE D'ALUMINE ET DES  
PARTICULES AU MOINS PARTIELLEMENT CRISTALLINES D'UN COMPOSE DE CERIU, DE TITANE OU DE  
ZIRCONIUM, SON PROCEDE DE PREPARATION ET SES UTILISATIONS.

⑤⑦ La présente invention a pour objet un composé mésostructuré ou mésoporeux ordonné comprenant une phase minérale d'alumine, au sein de laquelle sont dispersées des particules au moins partiellement cristallines d'un composé de cérium, de titane ou de zirconium, caractérisé en ce qu'il présente une homogénéité chimique telle que les domaines d'hétérogénéité sont d'au plus 100 nm<sup>2</sup>.

L'invention concerne également un procédé de préparation dudit composé mésostructuré ou mésoporeux ordonné.

Les matériaux de l'invention peuvent être utilisés notamment dans le domaine de la catalyse.

FR 2 836 067 - A1



**COMPOSE MESOSTRUCTURE HOMOGENE COMPRENANT UNE PHASE  
MINERALE D'ALUMINE ET DES PARTICULES AU MOINS PARTIELLEMENT  
CRISTALLINES D'UN COMPOSE DE CERIUM, DE TITANE OU DE ZIRCONIUM,  
SON PROCEDE DE PREPARATION ET SES UTILISATIONS.**

5

La présente invention a pour objet un composé mésostructuré homogène comprenant une phase minérale d'alumine, son procédé de préparation et ses utilisations.

10 Au sens strict du terme, les composés dits mésoporeux sont des solides présentant, au sein de leur structure, des pores possédant une taille intermédiaire entre celle des micropores des matériaux de type zéolites et celle des pores macroscopiques.

Plus précisément, l'expression "composés mésoporeux " désigne à l'origine un composé qui comporte spécifiquement des pores de diamètre moyen compris entre 2 et 50 nm, désignés par le terme de "mésopores". Typiquement, ces composés sont des  
15 composés de type silices amorphes ou paracristallines dans lesquelles les pores sont généralement distribués de façon aléatoire, avec une distribution très large de la taille des pores.

En ce qui concerne la description de tels composés, on pourra notamment se reporter à *Science*, vol. 220, pp. 365-371 (1983) ou encore au *Journal of Chemical  
20 Society, Faraday Transactions*, 1, vol. 81, pp. 545-548 (1985).

D'autre part, les composés dits "structurés" sont quant à eux des composés présentant une structure organisée, et caractérisés de façon plus précise par le fait qu'ils présentent au moins un pic de diffusion dans un diagramme de diffusion de rayonnement de type diffusion par des rayons X ou par des neutrons. De tels  
25 diagrammes de diffusion ainsi que leur mode d'obtention sont notamment décrits dans *Small Angle X-Rays Scattering* (Glatter et Kratky – Academic Press London – 1982).

Le pic de diffusion observé dans ce type de diagramme peut être associé à une distance de répétition caractéristique du composé considéré, qui sera désignée dans la suite de la présente description par le terme de "période spatiale de répétition" du  
30 système structuré.

Sur la base de ces définitions, on entend par " composé mésostructuré" un composé structuré possédant une période spatiale de répétition comprise entre 2 et 50 nm.

Les composés mésoporeux ordonnés constituent quant à eux un cas particulier de  
35 composés mésostructurés. Il s'agit en fait de composés mésoporeux qui présentent un agencement spatial organisé des mésopores présents dans leur structure, et qui de ce fait possèdent effectivement une période spatiale de répétition associée à l'apparition d'un pic dans un diagramme de diffusion.



Les composés mésostructurés ou mésoporeux ordonnés comprenant une phase minérale sont bien connus et présentent un grand intérêt, notamment dans le domaine de la catalyse, de la chimie d'absorption ou de la séparation membranaire.

En particulier les composés mésostructurés ou mésoporeux ordonnés comprenant  
5 une phase minérale d'alumine présente un grand intérêt dans le domaine de la catalyse. Aussi de façon à les adapter au mieux à ces différentes applications, on a cherché à les modifier de façon à améliorer leur efficacité dans ces différents domaines.

En effet les composés mésostructurés ou mésoporeux ordonnés comprenant une phase minérale d'alumine, au sein de laquelle sont dispersées des particules minérales  
10 ne sont pas parfaitement homogènes chimiquement, et par conséquent ne répondent pas parfaitement aux exigences des industriels.

Aussi l'objet de l'invention est de proposer des composés mésostructurés ou mésoporeux ordonnés comprenant une phase minérale d'alumine, au sein de laquelle sont dispersées des particules minérales, ledit composé mésostructuré ayant une bonne  
15 homogénéité chimique.

Dans ce but la présente invention propose un composé mésostructuré ou mésoporeux ordonné comprenant une phase minérale d'alumine, au sein de laquelle sont dispersées des particules au moins partiellement cristallines d'un composé de cérium, de titane ou de zirconium, caractérisé en ce qu'il présente une homogénéité  
20 chimique telle que les domaines d'hétérogénéité sont d'au plus 100 nm<sup>2</sup>.

L'invention propose également un procédé de préparation dudit composé.

L'avantage des composés selon la présente invention est qu'en plus de leur grande homogénéité, ces composés sont stables thermiquement jusqu'à des températures d'environ 600°C et même jusqu'à des températures supérieures à 700°C.  
25 Cette stabilité est mesurée par comparaisons avec la surface d'un composé calciné préalablement à 500°C. On entend par là que lorsqu'on soumet le composé à un traitement thermique de 6 heures aux températures précitées, on observe, en plus de la conservation du caractère mésostructuré, un relativement bon maintien de la surface spécifique, c'est-à-dire que, suite au traitement thermique, la surface spécifique BET  
30 dudit composé ne varie en général pas d'un facteur excédant 60 %, ce facteur restant de préférence inférieur ou égal à 50 %, et avantageusement inférieur ou égal à 40 %. Le facteur de variation de la surface BET auquel il est fait référence est calculé par le ratio  $(S_i - S_f)/(S_i)$ , où "Si" désigne la surface spécifique BET mesurée après traitement thermique à 500°C; et où "Sf" désigne la surface spécifique BET mesurée après  
35 traitement thermique à 600°C ou 700°C.

D'autres avantages et caractéristiques de la présente invention apparaîtront clairement à la lecture de la description et des exemples donnés à titre purement illustratif et non limitatif, qui vont suivre.

On entend par surface spécifique pour l'ensemble de la description, la surface spécifique B.E.T. déterminée par adsorption d'azote conformément à la norme ASTM D 3663-78 établie à partir de la méthode BRUNAUER - EMMETT- TELLER décrite dans le périodique "The Journal of the American Chemical Society, 60, 309 (1938)".

5 Tout d'abord l'invention a pour objet un composé mésostructuré ou mésoporeux ordonné comprenant une phase minérale d'alumine, au sein de laquelle sont dispersées des particules au moins partiellement cristallines de composé de cérium, de titane ou de zirconium, caractérisé en ce qu'il présente une homogénéité chimique telle que les domaines d'hétérogénéité sont d'au plus 100 nm<sup>2</sup>.

10 En ce qui concerne la phase ou matrice minérale d'alumine, on entend par alumine des hydroxydes d'aluminium Al(OH)<sub>3</sub>, des oxyhydroxydes d'aluminium AlO(OH) ou des oxydes d'aluminium Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Au sein de cette phase minérale sont dispersées des particules au moins partiellement cristallines d'un composé de cérium, de titane, ou de zirconium. Ces particules de cérium, titane, zirconium sont des particules de dimension  
15 nanométrique.

On notera ici que la phase ou matrice minérale n'englobe pas totalement les particules de dimension nanométrique qu'elle contient. Dans ce cas, la phase minérale joue un rôle de liant entre les particules dont au moins une partie de la surface est ainsi accessible et dégagée de la phase minérale. Ainsi, au moins une partie des particules  
20 est en contact avec les parties poreuses constituant l'espace interne accessible par une phase gaz notamment, du matériau. On utilisera de ce fait parfois dans le reste de la description les termes « phase liante » au sujet de la phase minérale.

Par "particules de dimension nanométrique", on entend, au sens de la présente invention, des particules de préférence de morphologie sphérique ou isotrope dont au  
25 moins 50% de la population possède un diamètre moyen compris entre 1 et 10 nm et de préférence d'au plus 6nm, avec une répartition granulométrique de ces particules de préférence monodisperse. Ici et pour le reste de la description, les tailles des particules sont mesurées par microscopie électronique à transmission (MET).

De façon particulière, le terme "particules de dimension nanométrique" peut  
30 également désigner selon l'invention des particules fortement anisotropiques, de type bâtonnets, à la condition que, pour au moins 50% de la population de ces particules, le diamètre transversal moyen soit compris entre 1 et 10 nm et la longueur ne dépasse pas 100 nm, avec une répartition granulométrique de ces particules de préférence monodisperse.

35 De préférence les particules dispersées au sein de la matrice d'alumine sont des particules de diamètre de l'ordre de 3 à 5 nm. Les composés de cérium, de titane ou de zirconium des particules sont principalement des oxydes.

On notera aussi que la phase minérale liante peut, elle aussi, être constituée par un assemblage de particules de dimension nanométrique. Dans ce cas, les particules d'alumine ont de préférence un diamètre inférieur à celui des particules des composés de cérium, de titane ou de zirconium, par exemple de 1 à 5nm.

5. De ce fait, en ce qui concerne la structure du composé de l'invention, celui-ci présente des parois minérales qui peuvent être décrites comme constituées de domaines discrets de phase liante et de particules de dimension nanométrique. Avantageusement, les parois minérales peuvent être constituées par des domaines de phase liante possédant une épaisseur plus faible comparée à l'épaisseur des domaines des particules de dimension nanométrique.

Ces parois minérales délimitent un volume poreux avec accessibilité des surfaces des particules de dimension nanométrique du composé de cérium, de zirconium ou de titane par une phase gaz ou une phase liquide.

15 Les particules de dimensions nanométriques à base des composés des éléments cérium, titane ou zirconium qui sont présentes dans le matériau de l'invention sont des particules au moins partiellement cristallines, au sein desquelles l'oxyde métallique présente généralement un taux de cristallinité allant de préférence de 30 à 100 % en volume. Le taux de cristallinité volumique d'un oxyde métallique donné, présent au sein des particules de dimensions nanométriques du matériau de l'invention, peut être  
20 calculé par le rapport de l'aire du pic de diffraction mesurée par diffraction RX pour un échantillon du composé selon l'invention à l'aire du même pic de diffraction mesurée pour un échantillon témoin dudit oxyde à l'état totalement cristallisé, corrigé des coefficients d'absorption des oxydes correspondants.

La présence de ces particules partiellement cristallisées au sein de la phase  
25 minérale confère aux composés ou matériaux mésostructurés de l'invention, en plus d'un agencement ordonné de leur réseau de pores, un taux de cristallinité global généralement au moins égal à 10% en volume, et préférentiellement d'au moins 30% en volume, ce taux de cristallinité volumique global étant calculé en multipliant le taux de cristallinité volumique déterminé expérimentalement pour les particules, selon la  
30 méthode décrite ci-dessus, par la fraction de volume du matériau qui est occupée par lesdites particules. Plus particulièrement encore, le composé selon la présente invention présente un taux de cristallinité global en volume d'au moins 50% et encore plus préférentiellement d'au moins 60%.

Par "taux de cristallinité d'un matériau mésostructuré" au sens de l'invention, on  
35 entend le taux de cristallinité propre des parois de la structure, qui prend globalement en compte à la fois la cristallinité éventuelle de la phase minérale d'alumine ou phase liante et la cristallinité des particules de dimensions nanométriques incluses dans cette phase liante. A ce sujet, il faut donc bien souligner que la *cristallinité* du matériau, au sens de

l'invention, correspond à une organisation microscopique détectable notamment par diffraction (par exemple par diffraction de rayons X aux grands angles), qui est à distinguer en particulier de l'ordre présenté, à un niveau plus macroscopique, par la mésosstructure du matériau.

- 5 La phase minérale du matériau mésosstructuré de la présente invention intégrant les particules de dimension nanométrique définies précédemment constitue quant à elle une phase minérale, amorphe à partiellement cristalline, constituée d'alumine.

Plus particulièrement ledit composé présente une homogénéité chimique telle que les domaines d'hétérogénéité sont d'au plus 25 nm<sup>2</sup>.

- 10 Par homogénéité chimique telle que les domaines d'hétérogénéité sont d'au plus x nm<sup>2</sup>, on entend un composé qui présente une homogénéité chimique sur une surface de x nm<sup>2</sup> au moins. Par exemple par homogénéité chimique telle que les domaines d'hétérogénéité sont d'au plus 100 nm<sup>2</sup> on entend un composé qui présente une homogénéité chimique à une surface d'au moins 10 nm x 10 nm sur coupes  
15 ultramicrotomes. Ceci signifie qu'il n'y a pas de différence dans la composition chimique des produits de l'invention entre différentes zones de surface de 100 nm<sup>2</sup>.

- Ces caractéristiques d'homogénéité sont déterminées par analyse MET-EDS. Plus particulièrement, le domaine d'hétérogénéité a été mesuré par la méthode de cartographie par spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) en utilisant une  
20 microsonde de microscopie électronique à transmission (MET) sur des coupes ultramicrotomes. Ces analyses étant réalisées avec un microscope équipé d'une source de 300 KV (à confirmer) et les coupes ultramicrotomes possèdent une épaisseur de 80 nm, plus ou moins 20 nm.

- Dans un mode de réalisation préféré, le composé selon l'invention peut  
25 comprendre une phase minérale d'alumine au sein de laquelle sont dispersées des particules de cérium. Dans ce cas l'alumine et le cérium sont présents en quantité telle que le rapport atomique  $R_a = Al / (Ce + Al)$  est d'au plus 50%, de préférence au plus 25%.

- Le composé selon l'invention possède avantageusement une structure  
30 mésosstructurée dont l'épaisseur globale des parois du composé est comprise entre 2 et 10 nm.

Le composé selon l'invention possède avantageusement une structure mésoporeuse comportant des pores de taille comprise entre 2 et 12 nm, de préférence entre 3 et 9 nm.

- 35 Le composé selon l'invention est avantageusement un solide qui présente au moins localement une ou plusieurs mésosstructure(s) choisie(s) parmi :

- les mésostructures mésoporeuses de symétrie hexagonale tridimensionnelle P63/mmc, de symétrie hexagonale bidimensionnelle P6mm, de symétrie cubique tridimensionnelle Ia3d, Im3m ou Pn3m ; ou
- les mésostructures de type vésiculaires ou lamellaires,
- 5 - les mésostructures de type vermiculaires.

En ce qui concerne la définition de ces différentes symétries et structures, on pourra se référer par exemple à Chemical Materials, vol.9, N° 12, pp. 2685-2686 (1997) ou encore à Nature, vol. 398, pp.223-226 (1999) ou encore dans Science Vol 269, pp 1242-1244 (1995)

- 10 D'autre part, les composés de l'invention présentent une bonne stabilité en température et une surface spécifique élevée, supérieure à  $650\text{m}^2/\text{cm}^3$  pour une température de calcination de 6 heures à  $500^\circ\text{C}$ . Cette surface spécifique exprimée en  $\text{m}^2/\text{cm}^3$  est obtenue en multipliant la surface généralement mesurée en  $\text{m}^2/\text{g}$  par la densité du matériau composite. Pour un composé dont les particules de dimension
- 15 nanométrique sont à base d'un composé de cérium, cette surface spécifique est comprise préférentiellement entre 100 et  $500\text{m}^2/\text{g}$ .

Le procédé selon l'invention va maintenant être décrit.

Le procédé de préparation du produit selon l'invention comprend les étapes suivantes :

- 20 1) on forme un mélange aqueux comprenant :
- une dispersion colloïdale d'alumine
  - au moins un agent texturant
  - une dispersion colloïdale d'un composé de cérium, de titane ou de zirconium dans laquelle le composé de cérium, de titane ou de zirconium est
- 25 fonctionnalisé par un agent de surface de formule X-A-Y dans laquelle :
- a) X est une fonction complexante du cation du composé de cérium, de titane ou de zirconium de la dispersion colloïdale;
  - b) A est un groupement de type alkyl linéaire ou ramifié ;
  - c) Y est un groupement amine ou hydroxy;
- 30 les dispersions colloïdales d'alumine et du composé de cérium, de titane ou de zirconium présentant une conductivité inférieure à  $25\text{mS}/\text{cm}$ ;
- 2) on élimine l'eau du mélange précité;
- 3) on élimine l'agent texturant.

- Avantageusement les dispersions colloïdales utilisées pour préparer le mélange
- 35 de l'étape 1 sont du type de celles décrites notamment dans les brevets EP 206 906 et EP 208 580 (notamment pour la dispersion colloïdale de cérium), ou dans Materials Letters 40 (1999) 52-58 (notamment pour la dispersion colloïdale d'alumine). Ces dispersions peuvent également être obtenues notamment par traitement acide et lavage

de dispersions de poudres ultrafines obtenues par exemple par des procédés de synthèse à haute température du type des combustions de chlorures métalliques dans une flamme, connus de l'homme du métier.

De façon préférentielle, la concentration en particules dans les dispersions  
5 utilisées selon l'invention exprimée en mole de cation est supérieure à 1 M.

La dispersion colloïdale d'alumine a de préférence un pH compris entre 3 et 6. De plus il est préférable d'utiliser une dispersion colloïdale d'alumine dont la taille des particules ou colloïdes est comprise entre 1nm et 5 nm.

La dispersion colloïdale d'un composé de cérium, de titane ou de zirconium  
10 possède de préférence des particules ou colloïdes dont la taille moyenne est comprise entre 3 nm et 8 nm.

Les dispersions colloïdales d'alumine et de composé de cérium, de titane ou de zirconium utilisées sont purifiées par lavage par la technique d'ultrafiltration pour  
15 présenter le niveau de conductivité mentionné plus haut. La valeur de conductivité donnée plus haut s'entend pour une mesure faite sur des dispersions à pH compris entre 2 et 5 et à une concentration en cation de 1M. Cette conductivité mesurée dans ces conditions est ainsi inférieure à 25mS/cm, avantageusement inférieure à 8mS/cm.

Le milieu initial formé lors de l'étape (1) est un milieu aqueux, mais il peut également s'agir d'un milieu hydro-alcoolique, et de préférence dans ce cas d'un milieu  
20 eau/éthanol.

Le mélange préparé à l'issue de l'étape 1 comprend au moins un agent texturant.

Cet agent texturant présent dans le mélange est un composé amphiphile de type tensioactif, notamment un copolymère. La caractéristique essentielle de ce composé est qu'il est susceptible de former des phases cristal liquide dans le mélange réactionnel, de  
25 façon à conduire à la formation, d'une matrice minérale possédant une mésostructure organisée par mise en œuvre du mécanisme de texturation « LCT »: (Liquid Cristal Templating).

Cependant, de façon à mettre en œuvre un processus de texturation neutre qui présente l'avantage de conduire, à une augmentation de l'épaisseur des parois  
30 obtenues et donc à une amélioration de la stabilité de la structure finale, l'agent texturant utilisé dans le procédé selon l'invention est de façon préférentielle un composé non chargé dans les conditions de mise en œuvre du procédé.

Avantageusement, l'agent texturant selon l'invention est un tensioactif non ionique de type copolymère, et notamment choisi parmi les copolymères séquencés du type  
35 dibloc ou tribloc.

De préférence, dans le cas d'un procédé conduit en milieux aqueux ou hydro-alcoolique, on utilise un agent texturant non ionique de type copolymère séquencé, et plus préférentiellement un copolymère tribloc poly(oxyde d'éthylène)-poly(oxyde de

propylène)-poly(oxyde d'éthylène) dit PEO-PPO-PEO (encore appelé  $(EO)_x-(PO)_y-(EO)_z$  du type de ceux décrits notamment par Zhao et al. Dans le Journal of the American Chemical Society, vol. 120, pp. 6024-6036 (1998), et commercialisé sous le nom de marque générique de Pluronic® par BASF. Avantageusement on peut également mettre en œuvre des tensioactifs non ioniques tels que les poly(oxyde d'éthylène) greffés  $(EO)_xC_y$  commercialisés par Aldrich sous les noms de marques Brj® ou Tween®, ou encore des tensioactifs non ioniques à tête sorbitan du type de ceux commercialisés par Fluka sous le nom de marque Span®.

L'agent texturant peut aussi être un copolymère séquencé poly(oxyde d'éthylène)-poly(isopropène) ou un copolymère séquencé poly(oxyde d'éthylène)-poly(isoprène).

Selon l'invention la dispersion colloïdale du composé de cérium, de titane ou de zirconium est caractérisé en ce que le composé de cérium, de titane ou de zirconium est fonctionnalisé par un agent de surface de formule X-A-Y. L'agent de surface peut aussi se trouver sous forme libre au sein de la dispersion.

Cet agent de surface est un composé organique dans lequel A est un groupe alkylinaire ou ramifié, éventuellement substitué, qui peut par exemple comprendre de 1 à 12 atomes de carbone, de préférence entre 2 et 8 atomes de carbone.

La fonction X est une fonction complexante du cation métallique du colloïde de la dispersion colloïdale du composé de cérium, de titane ou de zirconium. Par fonction complexante, on entend une fonction qui permet la formation d'une liaison complexante entre le cation du colloïde, par exemple le cation cérium, et l'agent de surface. Cette fonction peut être une fonction du type phosphonate  $-PO_3^{2-}$ , ou phosphate  $-PO_4^{2-}$ , carboxylate  $-CO_2^-$ , ou sulfate  $-SO_4^{2-}$ , sulfonate  $-SO_3^{2-}$  par exemple.

La fonction Y est une fonction amine ou hydroxy. Elle peut être une fonction amine du type  $\square NH_2$ ,  $\square NHR_2$ , ou  $\square NR_3R_2$ , ou  $\square NH_4^+$ ,  $R_2$  et  $R_3$ , identiques ou différents, désignant un hydrogène ou un groupement alkyle comprenant de 1 à 8 atomes de carbone. Elle peut également être une fonction OH. Parmi les agents à fonctions OH, on peut citer par exemple l'acide glycolique, l'acide gluconique, l'acide lactique, l'acide hydroxybenzoïque, le disodium phosphate de glycérol.

Parmi les agents de surface qui conviennent particulièrement à l'invention on peut mentionner les acides aminés, et notamment les acides aminés aliphatiques. Notamment on peut citer les acides aminés constitutifs des protéines de structure  $R\square CH(NH_2)\square COOH$  où R est un radical aliphatique. A titre d'exemple on peut mentionner la leucine, l'alanine, la valine, l'isoleucine, la glycine, la lysine.

L'agent de surface préféré selon l'invention est l'acide aminohexanoïque.

Avantageusement la quantité d'agent de surface utilisé pour fonctionnaliser le composé de cette dispersion est exprimée par le rapport Rb, déterminé par la formule suivante :

$$R_b = \frac{\text{Nombre de moles de fonction X}}{\text{Nombre de moles d'oxyde de cérium, de titane ou de zirconium}}$$

5 Le rapport  $R_b$  est avantageusement compris entre 0,1 et 0,5.

De préférence, la fonctionnalisation du composé de cérium, de titane ou de zirconium est réalisée par mise en contact d'une dispersion dudit composé avec l'agent de surface.

10 Selon une variante préférentielle de l'invention, la dispersion colloïdale d'alumine de départ peut aussi être une dispersion dans laquelle les colloïdes d'alumine peuvent être fonctionnalisés par un agent de surface du type X-A-Y, identique ou différent de l'agent de surface de la dispersion colloïdale du composé de cérium, de zirconium ou de titane.

15 De préférence, on effectue une élimination des molécules d'agent de surface éventuellement libre par lavage par ultrafiltration.

La formation du mélange de l'étape 1) du procédé selon l'invention se fait par simple mise en contact des constituants du mélange à savoir la dispersion d'alumine, l'agent texturant et la dispersion colloïdale fonctionnalisée selon la méthode décrite plus haut. Cette simple mise en contact se fait en milieux aqueux ou hydroalcoolique.

20 Les conditions de mise en œuvre de l'étape 1) sont telles qu'elles permettent d'obtenir à l'issue de l'étape 1) un mélange qui possède une conductivité (mesurée à une concentration en cation de 1M) qui est avantageusement d'au plus 25mS/cm. De préférence la conductivité du mélange (mesurée dans les mêmes conditions) sera d'au plus 8 mS/cm.

25 Pour obtenir une telle conductivité, on choisira des dispersions colloïdales présentant cette conductivité.

On utilise les dispersions colloïdales et l'agent texturant dans des quantités telles que le rapport :

$$30 \quad \phi = \frac{\text{volume des colloïdes}}{\text{volume des colloïdes} + \text{volume de l'agent texturant}}$$

35 soit de préférence compris entre 0,1 et 0,6, et plus particulièrement entre 0,1 et 0,4.

Par volume des colloïdes on entend la valeur obtenue en divisant la masse des colloïdes présents dans la ou les dispersions par la densité théorique du ou des colloïdes et par volume de l'agent texturant on entend la valeur obtenue en divisant la masse de l'agent texturant par la densité théorique de celui-ci.

40 La deuxième étape du procédé consiste à éliminer au moins en partie l'eau du mélange de départ. Cette étape peut être réalisée par évaporation à l'air libre ou sous



hotte aspirante, et de préférence à température ambiante. On peut effectuer l'évaporation avantageusement en couche mince, d'épaisseur inférieure à 5 mm. On peut également faire un séchage-atomisation en température.

La troisième étape du procédé de préparation du composé de l'invention consiste à éliminer l'agent texturant.

Cette étape peut être notamment réalisée par un traitement thermique. Dans ce cas, le traitement thermique est avantageusement réalisé suivant un profil de montée en température compris entre 0,2°C par minute et 3°C par minute, et de préférence suivant un profil de montée en température compris entre 0,5°C par minute et 2°C par minute, de façon à ne pas dégrader le matériau. Cette montée en température est généralement réalisée jusqu'à une température permettant l'élimination de l'agent texturant, de préférence jusqu'à une température de comprise entre 300°C et 600°C.

D'autre part, l'élimination de l'agent texturant peut également être réalisée par entraînement par un solvant. Il est à noter que l'entraînement par un solvant est facilité par le fait qu'on met en œuvre de façon préférentielle un composé amphiphile non chargé, ce qui induit une interaction agent texturant-matrice suffisamment faible pour permettre ce type d'élimination.

Avantageusement, le solide obtenu à l'issue de ces différentes étapes peut en outre être soumis à un traitement thermique supplémentaire, et notamment à une calcination. Le but de ce traitement thermique supplémentaire éventuel est d'augmenter la cristallinité du matériau obtenu, et d'éliminer les impuretés telles que les anions nitrates et les agents de surface.

Enfin l'invention concerne aussi les utilisation du composé mésostructuré ou mésoporeux ordonné selon l'invention et du produit obtenu par le procédé selon l'invention comme catalyseur ou comme support de catalyseur notamment pour post combustion automobile.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée.

## EXEMPLES

30

Exemple 1 : Préparation d'un composé de nanoparticules de cérium dans une matrice d'alumine  $Al_2O_3$  avec un rapport  $(Al / Ce) = (0,1 / 0,9)$  mole et  $\phi = 0,2$

a) Préparation d'une dispersion colloïdale aqueuse de particules d'oxyde de cérium cristallisées de dimensions nanométriques :

35

Une dispersion colloïdale d'oxyde de cérium est préparée suivant le mode opératoire décrit à l'exemple 1 de la demande de brevet EP 208 580. La teneur en hydrate de cérium est de 65% en masse.

On additionne 300 g d'eau déminéralisée à 500 g d'hydrate de cérium redispersable.

- 5 Puis on réalise une dispersion à l'ultraturax pendant 15 mn à raison de 4500 tours / mn. La dispersion est centrifugée pendant 15 mn à raison de 4500 tours / mn. On récupère un culot humide.

- 10 A ce culot humide, on ajoute 200 g d'eau déminéralisée, le volume total de la dispersion après addition d'eau étant de 300 ml. Après homogénéisation à l'ultraturax pendant 15 mn, la dispersion est centrifugée pendant 45 mn à 4500 t / mn. On récupère un culot.

On ajoute de nouveau à ce culot humide de l'eau déminéralisée jusqu'à un volume total de 600 ml. Après homogénéisation, on obtient une dispersion colloïdale limpide à l'œil que l'on concentre par ultrafiltration à 330 ml. On reprend avec de l'eau déminéralisée jusqu'à un volume de 600 ml. On concentre jusqu'à 200 ml.

- 15 Après détermination de la perte au feu de la dispersion de densité 1,92, la concentration molaire en  $\text{CeO}_2$  est de 5,69 M ou 2,95 mole / Kg.

La fonctionnalisation de la surface des nanoparticules de  $\text{CeO}_2$  est réalisée de la manière suivante:

- 20 A 400 g de dispersion colloïdale préparée comme décrite précédemment, on additionne une solution préparée par addition de 30,92 g d'acide aminohexanoïque dans 400 ml d'eau. On laisse sous agitation à température ambiante pendant 16 heures. Le pH est de 4,6. La dispersion est de nouveau lavée par ultrafiltration par addition de deux volumes équivalent d'eau déminéralisée. On concentre jusqu'à 500 ml. La dispersion ainsi obtenue est à 2,08 mole / l.

- 25 Après dilution par de l'eau déminéralisée à 1 M/l, le pH de la dispersion est de 4,3 et la conductivité de la dispersion est de 3,15 mS/cm.

b) Préparation d'une dispersion colloïdale aqueuse de particules de tri hydroxyde d'aluminium ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) de dimensions nanométriques :

30

Une dispersion colloïdale de tri-hydroxyde d'aluminium est préparée selon le mode opératoire décrit ci-dessous :

Dans un réacteur double enveloppe équipé d'un système d'agitation et d'un condenseur, on additionne dans 150 g d'eau sous agitation, 121 g de sel d'aluminium  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

- 35 Après dissolution, on additionne à température ambiante 154 ml de  $\text{NH}_4\text{OH}$  3,25 M à 5 ml /mn. Puis on additionne 45 g d'urée préalablement dissous dans 50 g d'eau.

Le milieu réactionnel est maintenu à 95°C pendant 16 heures .

Après refroidissement à température ambiante, le pH est pH 6,09.

La dispersion est transférée dans un bécher équipé d'une électrode de pH reliée à un dispositif de régulation de pH. On additionne sous agitation pendant une heure de l'acide chlorhydrique de manière à réguler le pH de la dispersion à pH 4. On laisse sous agitation une heure de plus.

La dispersion est lavé par 4 fois son volume par de l'eau déminéralisée par ultrafiltration sur membranes de 3 KD.

On concentre la dispersion par ultrafiltration et la détermination de l'extrait sec par calcination d'une aliquote à 1000°C indique une concentration de 1,1 mole en Al.

On ajuste par dilution par de l'eau déminéralisée la concentration de la dispersion à 1M en Al.

Le pH est égal à 4,65 et la conductivité est de 4,5 mS / cm. Par Cryo microscopie électronique à transmission, on visualise des nanoparticules de diamètre de 3 nm parfaitement individualisées.

#### c) Préparation du matériau mésostructuré :

Dans un bécher, on verse 200 g d'eau, puis 6,10 g de Pluronic P 123. Ce composé Pluronic P 123 est un copolymère amphiphile de type séquencé tri bloc en provenance de la société BASF ayant pour formule développée

$\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_{70}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}\text{H}$  et une masse moléculaire moyenne de 5750 g / mole. Le mélange réalisé a ainsi été mis sous agitation pendant deux heures. On a alors additionné de manière simultanée 56,3 ml de la dispersion colloïdale d'oxyde de cérium à 1 M précédemment décrite et 6,3 ml de la dispersion colloïdale de trihydroxyde d'aluminium 1 M précédemment décrite. On a poursuivi l'agitation durant 15 minutes.

La dispersion obtenue a ensuite été placée dans des boîtes de pétri en verre et a été soumise à une évaporation à 20°C pendant 5 jours sous hotte aspirante.

Le produit sec a été alors ensuite transféré dans des nacelles en alumine. Le produit a été calciné à 500°C avec une montée en température de 1°C /mn et un palier de 6 heures.

Les quantités de copolymère amphiphile et de dispersion colloïdale ainsi utilisées vérifient le rapport  $\square = 0,2$ .

L'observation en microscopie électronique en transmission du matériau obtenu à l'issu de ces différentes étapes fait apparaître l'existence d'une texture.

Par ailleurs, le tracé des courbes d'adsorption - désorption BET azote montre une répartition monodisperse de la taille des pores.

- 5 La surface spécifique du matériau a été déterminée égale à  $200 \text{ m}^2/\text{g}$  pour le produit calciné à  $400^\circ\text{C}$  6h soit  $1360 \text{ m}^2/\text{cm}^3$

La surface spécifique du matériau a été déterminée égale à  $158 \text{ m}^2/\text{g}$  pour le produit calciné à  $500^\circ\text{C}$  6h soit  $1075 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ .

- 10 La surface spécifique du matériau a été déterminée égale à  $110 \text{ m}^2/\text{g}$  pour le produit calciné à  $600^\circ\text{C}$  6h soit  $748 \text{ m}^2/\text{cm}^3$

Par ailleurs, la taille moyenne des pores pour ces différents produits a été déterminée égale à 7 nm.

Le volume poreux déterminé par BET azote est  $v_p = 0,33 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Par diffraction des rayons X, on observe des raies caractéristiques de la structure  $\text{CeO}_2$ .

15

Exemple 2 : Préparation d'un composé de nanoparticule de cérium dans une matrice d'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CeO}_2$  avec un rapport  $(\text{Al} / \text{Ce}) = (0,25 / 0,75)$  mole et  $\phi = 0,22$

- 20 Dans un bécher, on a versé 200 g d'eau, puis 6,10 g de Pluronic P 123. Le mélange réalisé a ainsi été mis sous agitation pendant deux heures. On a alors additionné de manière simultanée 52,2 ml de la dispersion colloïdale d'oxyde de cérium à 1 M précédemment décrite et 17,4 ml de la dispersion colloïdale de tri hydroxyde d'aluminium 1 M précédemment décrite. On a poursuivi l'agitation durant 15 minutes.

- 25 La dispersion obtenue a ensuite été placée dans des boîtes de pétri en verre et a été soumise à une évaporation à  $20^\circ\text{C}$  pendant 4 jours sous hotte aspirante.

Le produit sec a été ensuite transféré dans des nacelles en alumine. Le produit a été calciné à  $500^\circ\text{C}$  avec une montée en température de  $1^\circ\text{C}/\text{mn}$  et un palier de 6 heures.

Les quantités de copolymère amphiphile et de dispersion colloïdale ainsi utilisées vérifient le rapport  $\phi = 0,22$ .

30

L'observation en microscopie électronique en transmission du matériau obtenu à l'issu de ces différentes étapes fait apparaître l'existence d'une texture.

La surface spécifique du matériau a été déterminée égale à  $127 \text{ m}^2/\text{g}$  à  $500^\circ\text{C}$  soit  $784 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ .

- 35 Par ailleurs, la taille moyenne des pores a été déterminée égale à 9 nm

Le volume poreux déterminé par BET azote est  $v_p = 0,325 \text{ cm}^3/\text{g}$

## REVENDEICATIONS

- 1- Composé mésostructuré ou mésoporeux ordonné comprenant une phase minérale d'alumine, au sein de laquelle sont dispersées des particules au moins partiellement cristallines d'un composé de cérium, de titane ou de zirconium, caractérisé en ce qu'il présente une homogénéité chimique telle que les domaines d'hétérogénéité sont d'au plus 100 nm<sup>2</sup>.
- 2- Composé selon la revendication 1 caractérisé en ce qu'il présente une homogénéité chimique telle que les domaines d'hétérogénéité sont d'au plus 25 nm<sup>2</sup>.
- 3- Composé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il présente un taux de cristallinité global en volume d'au moins 10%.
- 4- Composé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il présente un taux de cristallinité global en volume d'au moins 30%.
- 5- Composé selon l'une des revendications précédentes dans lequel les particules sont des particules de cérium et, où l'alumine et le cérium sont présents en quantité telle que le rapport atomique  $Ra = Al / (Ce + Al)$  est d'au plus 50%, de préférence au plus 25%.
- 6- Composé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que l'épaisseur globale des parois du composé mésostructuré est comprise entre 2 et 10 nm.
- 7- Composé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que les particules dispersées dans la phase minérale sont des particules de diamètre de 3nm à 5nm.
- 8- Composé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en qu'il comporte des pores de taille comprise entre 2 et 12 nm, de préférence entre 3 et 9 nm.
- 9- Composé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il présente au moins localement une ou plusieurs mésostructure(s) choisie(s) parmi :
- les mésostructures mésoporeuses de symétrie hexagonale tridimensionnelle P63/mmc, de symétrie hexagonale bidimensionnelle P6mm, de symétrie cubique tridimensionnelle Ia3d, Im3m ou Pn3m ; ou
  - les mésostructures de type vésiculaires ou lamellaires,

- les mésostructures vermiculaires.

10- Procédé de préparation du produit selon les revendications 1 à 9 caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- 5           1) on forme un mélange aqueux comprenant :
- une dispersion colloïdale d'alumine;
  - au moins un agent texturant;
  - une dispersion colloïdale d'un composé de cérium, de titane ou de zirconium dans laquelle le composé de cérium, de titane ou de zirconium est
- 10 fonctionnalisé par un agent de surface de formule X-A-Y dans laquelle :
- a) X est une fonction complexante du cation du composé de cérium, de titane ou de zirconium de la dispersion colloïdale;
  - b) A est un groupement de type alkyl linéaire ou ramifié ;
  - c) Y est un groupement amine ou hydroxy;
- 15 les dispersions colloïdales d'alumine et du composé de cérium, de titane ou de zirconium présentant une conductivité inférieure à 25mS/cm;
- 2) on élimine l'eau du mélange précité;
- 3) on élimine l'agent texturant.
- 20 11- Procédé selon la revendication 10 caractérisé en ce que l'on utilise une dispersion colloïdale d'alumine dont le pH est compris entre 3 et 6.
- 12- Procédé selon l'une des revendications 10 à 11 caractérisé en ce que l'on utilise une dispersion colloïdale d'alumine dont les colloïdes ont une taille comprise entre 1 et
- 25 5 nm.
- 13- Procédé selon l'une des revendications 10 à 12 caractérisé en ce que l'on utilise un agent texturant qui est un tensioactif non ionique de type copolymère, et notamment choisi parmi les copolymères séquencés du type dibloc ou tribloc.
- 30 14- Procédé selon la revendications 13 caractérisé en ce que l'on utilise un agent texturant choisi parmi les copolymères tribloc poly(oxyde d'éthylène)-poly(oxyde de propylène)-poly(oxyde d'éthylène) ou les poly(oxyde d'éthylène) greffés ou les copolymères séquencés poly(oxyde d'éthylène)-poly(isopropène) ou les copolymère
- 35 séquencés poly(oxyde d'éthylène)-poly(isoprène).
- 15- Procédé selon l'une des revendications 10 à 14 caractérisé en ce que l'on utilise une dispersion colloïdale d'un composé de cérium, de titane ou de zirconium dans

laquelle la quantité d'agent de surface est exprimée par le rapport Rb ( $Rb = \text{nombre de moles de fonction X} / \text{nombre de moles d'oxyde de cérium, de titane ou de zirconium}$ ), qui est compris entre 0,1 et 0,5.

- 5 16- Procédé selon l'une des revendications 10 à 15 caractérisé en ce que l'on utilise une dispersion colloïdale d'un composé de cérium, de titane ou de zirconium dont la taille moyenne des colloïdes est comprise entre 3 et 8 nm.
- 10 17- Procédé selon l'une des revendications 10 à 16 caractérisé en ce que l'on utilise un agent de surface qui est un acide aminé, plus particulièrement un acide aminé aliphatique.
- 15 18- Procédé selon l'une des revendications 10 à 17 caractérisé en ce que l'on forme, à l'étape 1), un mélange dont la conductivité, mesurée à une concentration de 1M, est d'au plus 25 mS/cm.
- 20 19- Procédé selon l'une des revendications 10 à 18 caractérisé en ce que l'on forme à l'étape 1) un mélange dont la conductivité, mesurée à une concentration 1M, est d'au plus 8 mS/cm.
- 25 20- Procédé selon l'une des revendications 10 à 19 caractérisé en ce que l'on utilise les dispersions colloïdales et l'agent texturant dans des quantités telles que le rapport  $\phi$  ( $\phi = \text{volume des colloïdes} / \text{volume des colloïdes} + \text{volume de l'agent texturant}$ ) est compris entre 0,1 et 0,6, et plus particulièrement entre 0,1 et 0,4.
- 30 21- Procédé selon l'une des revendications 10 à 20 caractérisé en ce qu'on élimine l'eau du mélange de départ par évaporation ou par un séchage-atomisation.
- 22- Procédé selon l'une des revendications 10 à 21 caractérisé en ce que l'on élimine l'agent texturant par un traitement thermique.
- 35 23- Procédé selon l'une des revendications 10 à 22 caractérisé en ce que l'on réalise la fonctionnalisation du composé de cérium, de titane ou de zirconium par mise en contact d'une dispersion colloïdale dudit composé avec l'agent de surface.
- 24- Utilisation du produit obtenu selon l'une des revendications 1 à 9 et du produit obtenu par le procédé selon l'une des revendications 10 à 23 comme catalyseur ou comme support de catalyseur notamment pour post combustion automobile.



# **RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

2836067

N° d'enregistrement  
national

FA 614418  
FR 0201924

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	WO 01 32558 A (RHODIA CHIMIE) 10 mai 2001 (2001-05-10) * revendications 1-34 * * page 6, ligne 21 - page 12, ligne 33 * * page 16, ligne 10 - ligne 13 *	1-24	B01J20/08 C01F7/02 B01J20/30 B01J20/28 B01J21/04 B01J35/10
A	WO 99 57061 A (MICHIGAN STATE UNIVERSITY) 11 novembre 1999 (1999-11-11)  * revendications 1-3,6,8,9,19,21,26,29,31,34 * * page 20, ligne 27 - page 21, ligne 23 * * exemples 10,13-16 *	1,5, 9-15,21, 22,24	
A	WO 01 74713 A (THE UNIVERSITY OF QUEENSLAND) 11 octobre 2001 (2001-10-11)  * revendications 1-9 * * exemples 1-3 *	1,9-11, 13,14, 21,22,24	
A	EP 0 891 947 A (BASF AG) 20 janvier 1999 (1999-01-20)  * revendications 1,3,6,7,9 * * colonne 2, ligne 6 - colonne 5, ligne 2 * * colonne 6, ligne 18 - ligne 41 *	1,9,10, 15,21, 22,24	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)  C01B C01F B01J
A	EP 0 974 555 A (INST FRANCAIS DU PETROL) 26 janvier 2000 (2000-01-26)		
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
16 décembre 2002		Rigondaud, B	
<p><b>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</b></p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>			

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)



**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0201924 FA 614418**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.  
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 16-12-2002  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 0132558 A	10-05-2001	FR 2800300 A1	04-05-2001
		AU 1286601 A	14-05-2001
		EP 1228001 A1	07-08-2002
		WO 0132558 A1	10-05-2001
		NO 20022068 A	02-07-2002
WO 9957061 A	11-11-1999	US 6027706 A	22-02-2000
		AU 3882799 A	23-11-1999
		WO 9957061 A1	11-11-1999
WO 0174713 A	11-10-2001	WO 0174713 A1	11-10-2001
		AU 4395401 A	15-10-2001
EP 0891947 A	20-01-1999	DE 19730125 A1	21-01-1999
		EP 0891947 A1	20-01-1999
		US 6238701 B1	29-05-2001
EP 0974555 A	26-01-2000	FR 2781477 A1	28-01-2000
		EP 0974555 A1	26-01-2000
		JP 2000095516 A	04-04-2000
		US 6214312 B1	10-04-2001

EPO FORM P0465

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82